

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Gerard HILLION et al.

Serial No. : New

Filed : March 17, 2004

For : PROCESS FOR THE ALCOHOLYSIS OF ACID OILS OF VEGETABLE OR
ANIMAL ORIGIN

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

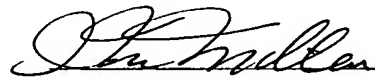
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	03/03.575	March 17, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,


I. William Millen, Reg. No. 19,544
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2132

Date: March 17, 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75600 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 85 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE 17 MARS 2003 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0303575 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 17 MARS 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) FB/CS		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE D'ALCOOLYSE D'HUILES ACIDES D'ORIGINE VEGETALE OU ANIMALE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92 852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE 17 MARS 2003 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0303575 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI DB 540 @ W / 010801	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		FB/CS	
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	[][][][][]	
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG [][][][]	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI P. BERNOUIS	

La présente invention concerne l'alcoolyse d'huiles acides d'origine végétale ou animale.

Elle a plus particulièrement pour objet un procédé consistant à utiliser une huile de départ d'origine végétale ou animale possédant une acidité grasse libre, exprimée par son indice d'acide (I.A.), à la transestérifier par un monoalcool de C1 à C6 en estérifiant simultanément l'acidité libre, ce par un monoalcool de C1 à C6 pour produire des esters de monoalcools de C1 à C6 et d'acides gras de C6 à C26.

Dans la présente invention, l'indice d'acide (I.A.) est compris entre 0,5 et 20 et de préférence compris entre 2 et 12.

L'I.A. s'exprime par le nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser 1g de produit. L'acidité d'une huile ou d'une matière grasse, peut également être exprimée en % masse d'acide gras. C'est généralement l'acide gras dont la teneur est majoritaire dans l'huile qui est pris en compte, par exemple pour une huile de colza l'acidité sera exprimée en % masse d'acide oléique.

Contrairement aux procédés d'estérification d'huiles végétales utilisant la catalyse basique homogène, on a découvert de façon surprenante qu'en utilisant par exemple une matière grasse possédant un indice d'acide compris entre 2 et 12, on pouvait réaliser simultanément l'estérification des acides gras et la transestérification de l'huile par le méthanol en utilisant dans certaines conditions un catalyseur hétérogène en lit fixe. Cette réaction peut s'étendre aux monoalcools supérieurs comme l'éthanol, le propanol-1, l'isopropanol, le butanol-1, l'isobutanol, le pentanol-1 ou l'hexanol-1.

Ce procédé catalytique utilisant deux étapes réactionnelles permet de transformer simultanément les triglycérides et les acides gras en esters méthyliques, par exemple dans le cadre d'une production d'esters à usage carburants.

On peut également utiliser les propriétés catalytiques de ce système pour transestérifier les esters de monoalcools obtenus par des alcools lourds comme le 2-éthylhexanol ou par des polyols comme par exemple, le propylèneglycol 1-2, le propylèneglycol 1-3, le glycérol, le néopentylglycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, etc. Dans ces conditions, on travaille à pression atmosphérique de façon à favoriser le départ du monoalcool du milieu réactionnel ce qui permet de déplacer fortement l'équilibre de réaction.



Dans les procédés classiques de production d'esters qui utilisent la catalyse basique (hydroxydes ou alcoolates alcalins), l'indice d'acide des huiles utilisées est dans la majorité des cas inférieur à 1. Pour des valeurs supérieures à 1, la catalyse basique homogène devient rédhibitoire, car la quantité de catalyseur à
5 utiliser devient alors directement proportionnelle à celle de l'indice d'acide de l'huile utilisée. Ceci conduit à la formation d'une quantité importante de savons diminuant d'autant le rendement global de l'opération, sans compter sur des étapes de traitements délicats et coûteux d'élimination des savons fabriqués.

Par exemple, pour effectuer la méthanolyse d'une huile végétale ou animale
10 neutralisée dont l'Indice d'Acide est $\leq 0,5$, la quantité de méthylate de sodium nécessaire pour obtenir une conversion optimale en esters méthyliques est de l'ordre de 70 moles en équivalent sodium / tonne d'huile mise en jeu. Dans le cas d'une huile possédant un I.A. égal à 10, la quantité d'alcoolate à mettre en jeu serait alors augmentée de 180 moles en équivalent sodium et représenterait une
15 quantité supplémentaire de savons de l'ordre de 55 kg / tonne d'huile. Outre le surcoût en catalyseur, l'élimination d'une telle quantité de savons reste délicate et coûteuse, engendrant une baisse de rendement de l'ordre de 5,5 % en masse.

C'est pourquoi, il est indispensable de recourir à un raffinage de l'huile de
20 façon à réduire l'acidité libre, soit par un traitement chimique soit par un traitement physique selon le degré d'acidité initial de l'huile utilisée.

La présente invention concerne l'utilisation de toutes huiles végétales brutes débarrassées de leurs phospholipides ou mucilages, les huiles de récupération comme celles utilisées en fritures, ainsi que les graisses animales dont les indices d'acide (I.A.) mesurés sont compris entre 0,5 et 20.

25 On peut citer par exemple, comme procédés conventionnels de raffinage, la distillation neutralisante applicable aux huiles concrètes, comme le palme, le palmiste et le coprah, ces dernières ne contenant pas ou très peu de phospholipides et qui consiste en un entraînement à la vapeur d'eau sous vide poussé à une température de 235 °C.

30 Pour les autres types d'huiles comme le soja, colza, tournesol, maïs; arachide, coton, karité, crambe, carthame, ricin, etc., c'est le raffinage chimique qui est réalisé après une étape de démucilagination ou de dégommage consistant à rendre insoluble les phospholipides par hydratation.

L'élimination de ces phospholipides hydratés peut être réalisée séparément avant l'étape de neutralisation, cas du soja ou ces produits riches en lécithine sont valorisés dans l'industrie alimentaire comme agent émulsifiants, ou en même temps que les savons après l'étape de neutralisation à la lessive de soude.

5 La séparation des savons résultant de l'étape de neutralisation par une solution de lessive de soude est dans la plupart des cas réalisée par centrifugation. Les savons de sodium obtenus sont également appelés "soapstocks" ou pâtes de neutralisation. Cela représente la plus grande partie des pertes en matières grasses dans le raffinage de l'huile. Le taux d'imprégnation de l'huile
10 dans les pâtes de neutralisation varie de 15 à 100 %, ceci pouvant être exprimé par le coefficient de neutralisation qui dans ce cas est compris entre 1,15 et 2.

Cette perte en matière grasse est proportionnelle à l'indice d'acide de l'huile et peut atteindre de 2 à 4 % en masse de l'huile mise en jeu pour les huiles européennes courantes comme par exemple le colza et le tournesol.

15 Cette fraction constituée des pâtes de neutralisation est faiblement valorisée sous la forme d'une huile acide obtenue suite à une étape de neutralisation par un acide fort qui est appelée le cassage des pâtes de neutralisation.

Certains procédés de production de "Biodiesel" qui utilisent des huiles
20 acides comme par exemple l'huile de palme intègrent une pré-étape qui consiste à estérifier les acides gras libres par un monoalcool de C1 à C5 en présence d'un catalyseur souvent à caractère fortement acide comme l'acide sulfurique (brevet US 2 383 601) ou chlorhydrique, ou un acide sulfonique soluble ou supporté sous la forme de résines échangeuses d'ions recyclables (brevet français FR 2 577 938
25 B1).

La réduction de l'acidité devant permettre de réaliser l'étape suivante qui consiste à transestérifier par catalyse basique (alcoolate alcalin) la totalité de l'huile.

Ces procédés, qui utilisent souvent le méthanol, demandent des temps de
30 séjour assez long et des quantités importantes d'alcool. Cet excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre en éliminant l'eau formée au cours de la réaction d'estérification. C'est un entraînement physique de l'eau qui est réalisé car, le mélange méthanol/eau ne forme pas d'azéotrope.

Une rectification du mélange méthanol/eau récupéré est dans ce cas nécessaire de façon à recycler ce large excès d'alcool.

Une autre solution envisagée pour l'utilisation d'huiles fortement acides, cas particulier des huiles de palme qui peuvent avoir des I.A. > 30 , est de réduire cette acidité palmitique en effectuant une étape de glycérolyse des acides gras libres qui consiste à estérifier avec une faible quantité de glycérol les acides gras libres, en utilisant le même catalyseur que celui décrit dans l'invention. Ce procédé étant particulièrement adapté à la production d'esters carburants comme décrit dans le brevet US 5 908 946 déposé par la demanderesse qui décrit également le mode de préparation du catalyseur ainsi que les conditions de catalyse.

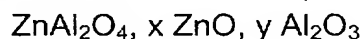
L'invention vise donc à supprimer certains traitements associés aux étapes du raffinage des huiles végétales, qui habituellement réduisent leur indice d'acide à des valeurs basses, souvent inférieures à 1, ce qui revient à utiliser dans le procédé de l'invention une huile végétale non désacidifiée possédant un indice d'acide final compris de préférence entre 2 et 12, qui est issue de pression et/ou d'extraction et qui a subi une étape de démucilagination, de façon à obtenir une teneur résiduelle en phosphore inférieure à 10 ppm, suivie d'une étape de séchage permettant d'obtenir une teneur en eau résiduelle inférieure à 500ppm.

Le procédé de l'invention peut être défini plus particulièrement par le fait qu'il comprend :

- une étape (a) de réaction catalytique, dans laquelle on introduit simultanément, une quantité aliquote d'huile et de monoalcool dans ledit premier réacteur, préchauffé à une température comprise entre 180 et de 210 °C et sous une pression opératoire comprise entre 40 et 60 bar (4 à 6 MPa) ;
- une étape (b) dans laquelle on soumet le mélange réactionnel en sortie du premier réacteur de catalyse à une évaporation totale ou partielle de l'excès de monoalcool, favorisant la séparation du glycérol formé, que l'on récupère ;
- une étape (c) dans laquelle on introduit le mélange d'ester dans le deuxième réacteur avec addition de l'équivalent massique de monoalcool ;
- une étape (d) dans laquelle on soumet le mélange issu de l'étape (c) à une évaporation totale de l'excès de monoalcool, puis l'élimination du glycérol résiduel formé.

De préférence dans le procédé de l'invention, les deux réacteurs sont de tailles substantiellement identiques et l'étape (c) est effectuée dans les mêmes conditions de catalyse que la première étape de catalyse (a).

Le procédé de l'invention consiste à travailler en deux étapes de catalyse dans deux réacteurs de tailles substantiellement identiques et qui fonctionnent avec un catalyseur hétérogène en lit fixe. Le catalyseur hétérogène est en général constitué d'un oxyde mixte de formule :



(x et y étant compris entre 0 et 2)

ayant plus particulièrement une structure de type spinelle.

On introduit simultanément, par l'intermédiaire de deux pompes doseuses, une quantité aliquote d'huile et de monoalcool dans le premier réacteur, qui est préchauffé à une température comprise entre 180 et de 210 °C et sous une pression opératoire comprise entre 40 et 60 bar (4 à 6 MPa). En sortie du premier réacteur de catalyse, le mélange réactionnel est soumis à une évaporation totale ou partielle de l'excès de méthanol, favorisant la séparation du glycérol formé, qui est récupéré après une étape de décantation statique.

Cette étape intermédiaire d'élimination du glycérol permet de déplacer l'équilibre de la réaction afin d'obtenir, dans le second réacteur, une conversion maximale en esters méthyliques.

Pour ce faire, le mélange d'ester ainsi obtenu est ensuite introduit dans le deuxième réacteur avec addition de l'équivalent massique de méthanol. Les conditions de catalyse sont identiques à celles préconisées dans la première étape de catalyse.

A l'issue de cette deuxième étape, le mélange subit une évaporation totale de l'excès de méthanol, puis l'élimination du glycérol résiduel formé.

Le produit fini, qui est caractérisé par un mélange d'esters d'acides gras, répond aux spécifications en vigueur en tant que carburant pour moteurs Diesel, tant sur la teneur en esters méthyliques que sur la valeur de son indice d'acide final.

Les exemples présentés ci-après ne limitent pas l'invention et ne servent qu'à l'illustrer.

EXEMPLE 1

On réalise dans un réacteur en continu en présence d'un catalyseur hétérogène et fonctionnant en lit fixe une transestérification par le méthanol d'une huile de colza semi-raffinée (l'huile de colza semi-raffinée n'a pas subi les étapes de décoloration et de désodorisation nécessaire pour obtenir la qualité d'huile alimentaire).

Cela consiste à faire passer dans un réacteur mono tubulaire contenant 70 ml de catalyseur à base d'extrudés d'aluminate de zinc un mélange 50/50 en masse d'huile et de méthanol introduit séparément par l'intermédiaire de deux pompes doseuses. Les volumes correspondant étant de 35 ml d'huile et 40 ml de méthanol /heure, correspondant à un temps de séjour du mélange huile /méthanol sur le catalyseur d'environ 56 minutes.

La température est maintenue à 200 °C et la pression stabilisée entre 50 et 60 bar.

Après un temps de fonctionnement de 4 à 5 heures permettant d'obtenir une conversion stabilisée, l'analyse du mélange réactionnel par GPC (Gel Permeation Chromatography) permet de quantifier la composition du mélange qui est constitué principalement d'esters méthyliques, de triglycérides non convertis, de diglycérides, de monoglycérides et de stérols libres ou partiellement estérifiés.

On laisse fonctionner ce procédé pendant au moins 72 heures de façon à recueillir une quantité suffisante de produits, soit environ 2,5 litres de mélange d'esters, qui serviront à alimenter le même réacteur de façon à simuler une deuxième étape de catalyse qui est nécessaire pour obtenir une conversion poussée en esters méthyliques.

La totalité du mélange recueilli après 72 heures de marche est évaporé totalement au rotavapor de façon à éliminer l'excès de méthanol puis il est ensuite débarrassé du glycérol formé au cours de la transestérification par une décantation statique à 50 °C.

Le mélange constitué d'esters méthyliques à environ 94,7 % de pureté est ensuite réintroduit dans le réacteur avec une quantité de méthanol équivalente en masse soit 50/50, dans les mêmes conditions opératoires soit : une température de 200 °C et une pression comprise entre 50 - 60 bar et des débits respectifs en esters et méthanol de 35 ml et 40 ml / heure.

Le mélange réactionnel est évaporé totalement, puis après décantation le glycérol formé est séparé et le mélange d'esters obtenu est analysé par GPC. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

Tableau 1

5 **Composition des esters fabriqués à partir d'huile de colza semi-raffinée.**

Huile de colza I.A. = 0,5 max	TG	DG + stérols	MG	EMC + acides gras	I.A.
1 ^{ère} étape de catalyse	0,4	1,7	2,2	94,7	0,3
2 ^{ème} étape de catalyse	0	0,75	0,5	98,75	0,2

TG : Triglycérides (huile)

DG : Diglycérides

MG : Monoglycérides

EMC : Esters méthyliques de colza

I.A. : Indice d'Acide

EXEMPLE 2

10 Le mode opératoire est le même que celui décrit dans l'Exemple 1, mais la nature de l'huile de colza utilisée diffère par son indice d'acide qui est cette fois égale à 11.

Cette huile a été reconstituée à partir d'un mélange pesé o d'acide oléique distillé et d'huile de colza semi-raffinée, identique à celle utilisée dans l'Exemple 1.

15 Trois kilogrammes de cette huile ont été élaborés de la façon suivante: mélange de 165 g d'acide oléique distillé et 2835 g d'huile de colza semi-raffinée. L'indice d'Acide de ce mélange à été déterminé en utilisant la Norme NF ISO 660 et a donné un I.A = 11.

Deux étapes de catalyse ont été réalisées dans les mêmes conditions que l'Exemple 1.

20 Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.

Tableau 2
Composition des esters fabriqués à partir d'huile acide

Huile de colza I.A. = 11	TG	DG + stérols	MG	EMC + acides gras	I.A.
1 ^{ère} étape de catalyse	4,10	4,90	4,20	86,80	1,6
2 ^{ème} étape de catalyse	0,05	0,95	0,60	98,40	0,35

TG : Triglycérides (huile)

DG : Diglycérides

MG : Monoglycérides

EMC : Esters méthyliques de colza

I.A. : Indice d'Acide

- 5 L'eau produite au cours de la réaction d'estérification se retrouve piégée en majorité dans la phase glycérine. Cette eau est également un inhibiteur de la catalyse comme on peut en juger dans l'Exemple 3.

EXEMPLE 3

- 10 On effectue une série d'essais (5 tests) concernant la première étape de catalyse, en faisant varier la teneur en eau de la charge et en suivant le même mode opératoire que dans l'Exemple 1.

L'huile de colza semi-raffinée a un indice d'acide I.A. = 0,5 max. et une teneur en eau de 400 ppm d'eau. Le méthanol contient successivement les quantités d'eau suivantes: 500, 1500, 3000 et 6000 ppm.

- 15 Le temps de marche de chaque test est de 48h pour assurer une bonne stabilité de la conversion. Un point retour est réalisé en fin de test utilisant du méthanol sec (500ppm d'eau).

- 20 Le mélange huile méthanol étant de 50/50 en masse, les différentes teneurs en eau de la charge seront donc respectivement pour les 4 tests envisagés de 450, 950, 1750 et 3250 ppm.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3

On remarque que la variation du taux de conversion en esters méthyliques est inversement proportionnelle à la teneur en eau contenue dans la charge (huile + méthanol).

L'eau joue un rôle d'inhibiteur, mais cette action est labile car en revenant avec le (test 5) aux conditions de marche initiales (test 1) avec 450ppm d'eau dans la charge, on retrouve une conversion en esters méthyliques identique.

Tableau 3

**5 Influence de la teneur en eau dans la charge (huile + méthanol)
sur la composition des esters fabriqués**

Teneur en eau dans la charge (ppm)	TG	DG + stérols	MG	EMC + acides gras	I.A.
Test 1 450	0,4	1,7	2,2	94,7	0,12
Test 2 950	1,4	2,7	3,0	92,9	0,17
Test 3 1750	3,3	3,8	4,8	88,1	0,30
Test 4 3250	4,6	5,5	5,2	84,7	0,68
Test 5 450	0,5	1,7	2,3	94,5	0,12

TG : Triglycérides (huile)

DG : Diglycérides

MG : Monoglycérides

EMC : Esters méthyliques de colza

I.A. : Indice d'Acide

La réaction d'estérification génère de l'eau, donc la teneur en eau de la charge va augmenter et devenir critique pour la conversion en esters méthylique. On va donc se retrouver rapidement dans des conditions de fonctionnement se rapprochant de celles de l'Exemple 3 qui dépendent de l'indice d'acide de l'huile utilisée.

En analysant les résultats du Tableau 2 relatif à l'Exemple 1, où à partir d'une huile d'indice d'acide de 11, on obtient en fin de première catalyse un mélange dont l'indice d'acide est de 1,6, on peut par calcul connaître la quantité d'eau générée correspondant à l'estérification de l'équivalent d'acide gras. On obtient dans ce cas, de l'ordre de 3000ppm d'eau formée dans le mélange réactionnel.

En comparant ce résultat à ceux de l'Exemple 3 (Tableau 3), on constate que l'on est assez proche des valeurs de conversions obtenues en ajoutant des quantités d'eau équivalentes (Tableau 3 - test 4).

Par cette approche, le procédé de l'invention fixe ses limites et c'est à l'homme de l'art de définir une valeur maximum d'acidité de façon à ne pas

pénaliser la composition du mélange d'esters d'acide gras résultant des 2 étapes de catalyse.

- 5 Pour dépasser ces limites, la multiplication des étapes de catalyse serait une solution envisageable si leurs coûts opératoires demeurent compétitifs et ceci comparés aux opérations opératoires permettant de réduire l'acidité des huiles acides comme précédemment citées avec comme exemple, une estérification par le méthanol par catalyse homogène via des acides minéraux du type sulfurique ou chlorhydrique.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'alcoolyse d'huiles acides d'origine végétale ou animale permettant, avec des monoalcools de C1 à C5, de transestérifier des huiles végétales ou animales possédant une acidité libre naturelle, et d'estérifier simultanément leur acidité libre, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes de catalyse dans deux réacteurs fonctionnant avec un catalyseur hétérogène en lit fixe.
2. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il comprend :
 - une étape (a) de réaction catalytique, dans laquelle on introduit simultanément, une quantité aliquote d'huile et de monoalcool dans ledit premier réacteur, préchauffé à une température comprise entre 180 et de 210 °C et sous une pression opératoire comprise entre 40 et 60 bar (4 à 6 MPa) ;
 - une étape (b) dans laquelle on soumet le mélange réactionnel en sortie du premier réacteur de catalyse à une évaporation totale ou partielle de l'excès de monoalcool, favorisant la séparation du glycérol formé, que l'on récupère ;
 - une étape (c) dans laquelle on introduit le mélange d'ester dans le deuxième réacteur avec addition de l'équivalent massique de monoalcool ;
 - une étape (d) dans laquelle on soumet le mélange issu de l'étape (c) à une évaporation totale de l'excès de monoalcool, puis l'élimination du glycérol résiduel formé.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le catalyseur utilisé dans les étapes (a) et (c) est à base d'oxyde mixte d'aluminium et de zinc de type spinelle et de formule ZnAl_2O_4 , $x \text{ ZnO}$, $y \text{ Al}_2\text{O}_3$, où x et y représentent chacun un nombre compris entre 0 et 2.
4. Procédé selon la revendication 1 à 3 caractérisé en ce que les deux réacteurs sont de tailles substantiellement identiques et l'étape (c) est effectuée dans les mêmes conditions de catalyse que la première étape de catalyse (a).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'huile de départ est choisie parmi les huiles brutes démulcinées de colza, de soja, de tournesol, naturellement riches en acides gras.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'huile de départ est choisie parmi les huiles exotiques de palme, de palmiste et de coprah, naturellement riches en acides gras.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'on utilise une huile acide brute, débarrassée de ses phospholipides et/ou mucilages et dont l'indice d'acide est compris entre 1 et 15.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'indice d'acide est compris entre 2 et 12.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisé en ce que l'huile est issue de pression et/ou d'extraction et a subi une étape de démucilagination, de façon à obtenir une teneur résiduelle en phosphore inférieure à 10 ppm, suivie d'une étape de séchage permettant d'obtenir une teneur en eau résiduelle inférieure à 500 ppm.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le monoalcool est le méthanol.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303575
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE D'ALCOOLYSE D'HUILES ACIDES D'ORIGINE VÉGÉTALE OU ANIMALE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	HILLION
	Prénoms	Gérard
Adresse	Rue	10 place du Cassan
	Code postal et ville	19 15 12 10 HERBLAY
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	LE PENNEC
	Prénoms	Dominique
Adresse	Rue	16 rue du Clos des Bourgognes
	Code postal et ville	17 18 19 11 10 ORGERUS
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 13 mars 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

THIS PAGE BLANK (USPTO)